IE A, N° 79.
° D'ORDRE :
97.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS,

PAR

M. Thadée PECZALSKI.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES SOLIDES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juin 1916, devant la Commission d'Examen.

MM. BOUTY, *Président.*
LEDUC,
MARCEL GUICHARD, } *Examinateurs.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1916

RIE A, N° 79.
N° D'ORDRE :
97.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS,

PAR

M. Thadée PECZALSKI.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES SOLIDES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juin 1916, devant la Commission d'Examen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MM. BOUTY, *Président.*
LEDUC,
MARCEL GUICHARD, } *Examinateurs.*

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1916

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen	P. APPELL, Professeur	Mécan. analytique et Mécan. céleste.
Doyen honoraire	G. DARBOUX	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
Professeurs	LIPPMANN	Physique.
	BOUTY	Physique.
	BOUSSINESQ	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	Y. DELAGE	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	Gaston BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	KŒNIGS	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie physique.
	GOURSAT	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	HALLER	Chimie organique.
	JOANNIS	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	JANET	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT	Minéralogie.
	ANDOYER	Astronomie.
	PAINLEVÉ	Mécanique rationnelle.
	HAUG	Géologie.
	HOUSSAY	Zoologie.
	H. LE CHATELIER	Chimie.
	Gabriel BERTRAND	Chimie biologique.
	Mme P. CURIE	Physique générale.
	CAULLERY	Zool. (Évolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ	Chimie appliquée.
	G. URBAIN	Chimie.
	Émile BOREL	Théorie des fonctions.
	MARCHIS	Aviation.
	Jean PERRIN	Chimie physique.
	G. PRUVOT	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	MATRUCHOT	Botanique.
	H. ABRAHAM	Physique.
	CARTAN	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	Cl. GUICHARD	Mathématiques générales.
	MOLLIARD	Physiologie végétale.
	N	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	N	Histologie.
Professeurs adjoints	PUISEUX	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC	Physique.
	MICHEL	Minéralogie.
	HEROUARD	Zoologie.
	Léon BERTRAND	Géologie.
	Rémy PERRIER	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	COTTON	Physique.
	LESPIEAU	Chimie.
	GENTIL	Pétrographie.
	SAGNAC	Physique (Enseignement P. C. N.).
	PEREZ	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Secrétaire	D. TOMBECK.	

56974 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS ET Cie, quai des Grands-Augustins, 55.

A MES MAITRES

MONSIEUR E. BOUTY,

MEMBRE DE L'INSTITUT,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES

ET

MONSIEUR A. LEDUC,

PROFESSEUR ADJOINT A LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Hommage de profonde reconnaissance.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550411_0070

A

MES PARENTS.

A

MES AMIS.

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CONDUCTIBILITÉ CALORIFIQUE DES SOLIDES.

CHAPITRE I.

Historique.

Les premières expériences sur la conductibilité calorifique des solides (Ingen Husz, 1789) ont montré seulement que la conductibilité n'est pas la même pour diverses substances. Avec Fourier (1811) le problème de la propagation de la chaleur a pris son aspect actuel. Fourier, dans son *Mémoire sur la propagation de chaleur*, expose la théorie de la conductibilité calorifique à des régimes de températures stationnaires et variables; il résout divers problèmes : mur, barre, sphère, etc. Dans le premier il considère un mur indéfini, limité par deux plans parallèles; l'un d'eux se trouve à la température T et l'autre à une température plus basse T_0. La quantité de chaleur (Q) qui passe à travers la section s du mur par unité de temps est

$$Q = ks\frac{T - T_0}{z}, \tag{1}$$

où z représente l'épaisseur du mur, k est appelé le *coef-*

ficient de conductibilité intérieur ou *conductivité.* Dans le système C. G. S., k représente numériquement la quantité de chaleur mesurée en petites calories qui traverse par seconde un centimètre carré d'un mur indéfini, d'un centimètre d'épaisseur, quand la différence de température entre ses deux faces est d'un degré.

L'équation différentielle qu'on déduit de (1) est

$$Q = ks\frac{dT}{dz}; \tag{2}$$

dT est la différence de température entre deux faces distantes de dz d'une tranche du mur. Q qui est le même, aussi bien pour chaque tranche que pour tout le mur, prend le nom de *flux de chaleur.*

Le problème de la barre consiste à étudier la distribution des températures dans une barre, supposée très mince, chauffée dans un endroit donné. Fourier donne l'équation à l'état variable de température

$$\frac{dT}{d\Theta} = \frac{k}{c\Delta}\frac{d^2T}{dx^2} - \frac{hpT}{sc\Delta}; \tag{3}$$

c est la capacité calorifique du corps, Δ la densité, p le périmètre de la barre, s la section droite, Θ le temps et h un coefficient appelé le *coefficient de conductibilité extérieure*, qui représente la quantité de chaleur qui traverse l'unité de surface du corps, quand sa température surpasse d'un degré la température du milieu dans lequel le corps est plongé.

Je ne parlerai pas des recherches théoriques de Poincaré, Boussinesq, Zaremba et autres, avec lesquelles le présent travail n'a pas de relations directes.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

Conductibilité des métaux. — La conductibilité thermique des métaux a été déterminée par plusieurs mé-

thodes à régime variable de température [1]. Ces méthodes sont le plus souvent inspirées par des recherches mathématiques assez complexes et dont il est difficile d'apprécier le degré d'approximation. Elles sont presque exclusivement basées sur le problème de la barre.

Dans ces expériences on mesure généralement les paramètres d'une expression, déduite de l'équation (3); des valeurs de ces paramètres, fonctions de k et h, on déduit k soit par le calcul seul, soit avec l'aide des nouvelles expériences. L'inconvénient que présentent ces méthodes réside en outre en ce qu'elles nécessitent la détermination du coefficient h dont la valeur dépend beaucoup de la température et de conditions accessoires, comme par exemple la nature du gaz environnant le corps, les températures des corps placés à proximité du corps étudié, etc. Les méthodes à températures stationnaires basées sur le problème de la barre [2] présentent les mêmes inconvénients.

Il semble que les méthodes de mesures absolues du coefficient k à des températures stationnaires sont les plus aptes à fournir des résultats intéressants. Elles sont de beaucoup moins nombreuses que les précédentes, à part des expériences anciennes et défectueuses de Dulong et Petit [3] et de Peclet [4]; il n'y a guère à citer que les expériences bien connues de M. Berget [5]. Les

---

[1] Les principales de ces méthodes ont été appliquées par : Neumann, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVI, 1862, p. 183 ; Angström, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXVII, p. 379 ; Lorenz, *W. A.*, 1881, p. 422 ; Gruneisen, *D. A.*, t. III, 1900, p. 43.

[2] Ces méthodes ont été employées par : Despretz, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XIX, 1822; Wildemann et Franz, *Pogg. Ann.*, t. LXXXIX, 1853; Forbes, *Trans. Edimb. Soc.*, t. XXIII, 1862, etc.

[3] Dulong et Petit, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VIII, 1818.

[4] Peclet, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. II, 1841.

[5] Berget, *Thèse*, 1888.

diverses méthodes ont souvent donné des résultats discordants.

Voici, par exemple, les valeurs de la conductivité de cuivre déterminées par plusieurs auteurs :

Auteurs.	t.	k.
	°	
Berget	0	1,04
Neumann	100	1,10
Angström	0	0,98
Lorenz	0	0,72
Jaeger et Disselhorst	18	0,89

Les différences entre les valeurs de k surpassent de beaucoup les limites des erreurs annoncées par les auteurs. Dans des méthodes aussi compliquées que celles qui se fondent sur l'emploi des températures variables, il est difficile de découvrir la source des erreurs commises.

Conductibilité calorifique des diélectriques. — La conductibilité de ces corps a été étudiée par quelques méthodes à régime variable de température [1] conduisant à des calculs très compliqués. Ce sont surtout les méthodes à température stationnaire qui ont été appliquées dans cette étude. Parmi ces derniers nous trouvons quelques méthodes de mesures relatives, par exemple celle de Paalhorn [2] analogue à celle de M. Berget (*loc. cit.*) et celle de Voigt [3]. Cette dernière est fondée sur la mesure des angles qui fait la direction de flux de chaleur avec la ligne de séparation des deux corps étudiés qu'on juxtapose et qu'on chauffe dans des conditions déterminées.

---

[1] Meyer, *W. A.*, t. XXIV, 1888, p. 596; Weber, *Inaug. Diss.*, Zurich, 1878; Dina, *Nuovo Cimento*, t. IX, p. 461, etc.

[2] *Dissertation*, Jena, 1894.

[3] *W. A.*, t. LXIV, 1898, p. 95.

Nous indiquerons sommairement les autres méthodes dépendant des problèmes de la barre, du cylindre et du mur.

1° Méthode dite *de la barre découpée* imaginée par Lodge [1], appliquée en outre par Lees [2], Icole [3] et autres physiciens. Elle est d'exécution facile; mais dans l'établissement des formules employées on est obligé de considérer la section de la barre (qui est de quelques centimètres carrés) comme infiniment petite. Il est par suite difficile de se rendre compte de l'exactitude des formules.

2° Méthodes fondées sur le problème du mur, employées par Venske [4], Weber [5] et autres.

3° Lees [6] a employé une méthode fondée sur le problème du cylindre. Elle consiste à faire passer un courant électrique par un fil placé suivant l'axe d'un cylindre de hauteur h du diélectrique étudié. La chaleur ainsi créée se propage à l'extérieur du bloc dont la surface est maintenue à une température constante.

Deux fils métalliques fins sont placés dans le cylindre parallèlement à l'axe à des distances r_1 et r_2. De la résistance de ces fils on déduit leurs températures t_1 et t_2. La conductivité k est donnée par la formule

$$k = \frac{Q \log \frac{r_1}{r_2}}{2\pi h(t_2 - t_1)};$$

Q est la quantité de chaleur développée par seconde par le courant et log est le logarithme népérien. L'emploi de la formule précédente suppose qu'il ne se perd pas de

(1) *Phil. Mag.*, t. V.
(2) *Proc. Roy. Soc.*, t. L, 1892, p. 421.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXV, 1912, p. 137.
(4) *Gottinger Nachr.*, 1891, p. 121.
(5) *D. A.*, t. XI, 1093, p. 1047.
(6) *Proc. Roy. Soc.*, t. LXXIV, 1905, p. 337.

chaleur par les bases du cylindre, d'où nécessité d'une correction difficile à déterminer.

Les expériences d'Eucken [1] faites par une méthode de Lees [2] sont intéressantes surtout par l'étendue des recherches. Une plaque carrée de cuivre chauffée au moyen d'un courant électrique se trouve entre deux lames à faces parallèles de la substance à étudier. Les surfaces externes du système sont maintenues à une température constante connue. La différence de température entre deux faces opposées de chaque lame ($T - T_0$) est mesurée avec un couple thermo-électrique. Connaissant de plus l'énergie développée à l'intérieur de la plaque en cuivre et les dimensions des lames, on déduit k de la formule

$$Q = \frac{W}{J} = \frac{2kS(T - T_0)}{d};$$

S est la surface des lames (et de la plaque) et d leurs épaisseurs qui sont les mêmes.

Les corrections, assez difficiles à déterminer, se rapportent : 1° à la perte de chaleur soit par conduction et par convection des gaz entourant l'appareil, soit par le rayonnement des faces latérales des lames, et 2° à la chute de température dans la partie du système conducteur compris entre les lames et la plaque.

L'intérêt théorique des recherches sur la conductibilité calorifique. — L'intérêt des études de la conductibilité calorifique des solides réside surtout dans la recherche des relations entre k et les autres propriétés du corps. Nous trouvons, en ce qui concerne la valeur absolue de k, des relations empiriques suivantes :

1° *Cas des métaux.* — Les rapports des conductivités

---

[1] *Ann. der Ph.*, t. XXXIV, p. 185.

[2] *Phil. Trans.* (A), t. CCXXI, 1898, p. 339.

électriques (K) aux conductivités calorifiques (k) des différents métaux à une température donnée sont proportionnels (Wiedmann et Franz). La loi est approximative.

2° *Cas des diélectriques.* — La loi précédente est complètement en défaut dans le cas des diélectriques. Pour ces substances la conductibilité calorifique est d'autant plus grande que le nombre des atomes dans une molécule est plus petit et que le point de fusion est plus élevé (Eucken).

L'étude de la variation de la conductivité calorifique avec la température est l'objet principal de mes recherches. Je me suis proposé de vérifier si, pour les métaux, le rapport $\frac{k}{K}$ est proportionnel à la température absolue. Cette loi, démontrée dans la théorie électronique des métaux (1), est annoncée depuis longtemps par Wiedmann et Franz et Lorenz (loi de Lorenz); elle est confirmée par la plupart des anciennes expériences. Les expériences plus récentes de Giebe (2) et en partie de Gehlhof et Neumeyer (3) l'ont contredite dans le cas de bismuth pour lequel le rapport k : K est trouvé constant.

Lees, Goldschmidt et surtout Eucken se sont occupés de la conductibilité des corps solides diélectriques. Leurs recherches ont conduit à la loi empirique annoncée par Eucken, que la conductivité des cristaux est inversement proportionnelle à la température absolue.

Nernst a conclu de ses expériences sur la variation des chaleurs spécifiques des solides avec la température, que le mouvement des molécules tend à devenir nul à des

---

(1) J.-J. Thomson, *The corpuscular Theorie of Matter*, Londres, 1907.

(2) *Verh. der Phys. Ges.*, t. V, 1903, p. 60.

(3) *Ber. Deutsch. Ph. Ges.*, 1913, p. 870.

températures voisines du zéro absolu. Or, d'après les théories qui ont été admises jusqu'à présent, on considère que la conductivité thermique des cristaux est due au transport de l'énergie calorifique par le mouvement des molécules. S'il en est ainsi, la conductibilité calorifique au zéro absolu doit être nulle.

Eucken entreprit ses mesures pour vérifier cette conclusion. Mais les résultats obtenus avec le quartz, le spath d'Islande, le sel gemme, etc. furent en contradiction complète avec les prévisions théoriques de Nernst. La conclusion d'Eucken est que la conductibilité thermique n'a aucun rapport avec le mouvement des molécules [1].

La valeur absolue du coefficient k et sa variation avec la température dépend du système de température adopté.

Soit en effet, d'après (2),

$$k = \frac{Q}{s}\frac{dz}{dT}, \tag{4}$$

l'expression de la conductivité dans le système thermodynamique T. Considérons le système exponentiel de température [2] défini par

$$T = T_0\, e^{a(t-t_0)}. \tag{5}$$

La conductivité k_e dans ce dernier système est

$$k_e = \frac{Q}{s}\frac{dz}{dt} = kaT \qquad (a = 0{,}003\,12). \tag{6}$$

Puisque k est inversement proportionnel à la température et a une constante, il en est de même de k_e. Par conséquent la loi d'Eucken exprime que *la*

---

[1] *Phys. Zeits.*, t. XI, 1912, p. 1004.

[2] *Voir* sur ce sujet *J. de Phys.*, t. IV, p. 286, et *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVIII, p. 1164; t. CLIX, p. 365.

conductivité est indépendante de la température dans le système exponentiel (k_e = const.).

Voici le Tableau des k et k_e en fonction des températures pour quelques solides d'après Eucken.

Substances.	$k.10^3$ (températures centigrades)			
	−190°.	−78°.	0°.	100°.
Quartz ⊥	59	24	17	13
Quartz ∥	»	47	33	»
Spath d'Islande	37,8	13,8	10,3	8,5
Fluorure de calcium	93,2	36,0	24,7	19,1

Substances.	$k_e.10^3$ (températures correspondantes en degrés exponentiels).			
	−383°.	−108°.	0°.	100°.
Quartz ⊥	14,8	15	14,7	15,1
Quartz ∥	»	29	29	»
Spath d'Islande	9,5	8,0	8,7	9,6
Fluorure de calcium	23	22,5	21	22

La loi k_e = const. n'a été établie que pour des corps homogènes et de structure stable (cristaux). Pour les mélanges tels que les verres ou les alliages métalliques, elle ne se vérifie pas. Pour ces corps, il semble que k_e (système exponentiel) croît toujours avec la température. *On ne connaît aucun cas où k_e décroîtrait avec la température.* La loi k_e = const. apparaît donc comme une loi limite applicable aux corps homogènes.

La conductibilité calorifique des mélanges diélectriques, tels que les paraffines par exemple, est très difficile à étudier. Ces corps de composition mal définie, peuvent changer de structure avec la température, et alors les coefficients k, mesurés à des températures différentes, peuvent se rapporter à des corps différents. Pour déterminer la variation avec la température des coefficients de conductibilité des mélanges diélectriques, il est donc nécessaire de faire les expériences dans des limites restreintes de

température et avec des méthodes précises. La méthode dont la description suit remplit ces conditions.

Nous décrirons ici les expériences sur la conductibilité calorifique du plomb et des paraffines.

Méthode. — Une sphère creuse de la substance dont on veut déterminer la conductivité est remplie d'un liquide et plongée dans un autre liquide maintenue à une température constante. On chauffe le liquide à l'intérieur au moyen d'un courant électrique. La chaleur se propage vers l'extéreur de l'appareil par la substance à étudier.

Soient R le rayon extérieur, r le rayon intérieur de la sphère, ρ le rayon variable à l'intérieur de la masse, t la température à l'intérieur, t_0 la température à l'extérieur, Q la quantité de chaleur transmise par unité de temps à travers la sphère, k la conductivité de la substance. Le flux de chaleur à travers la sphère s'écrit, d'après (2),

$$Q = -4\pi k \rho^2 \frac{dt}{d\rho}. \tag{7}$$

A l'état stationnaire de température, Q est une constante; supposant encore $k =$ const., on a, par intégration de (7), l'équation classique

$$Q = 4\pi k (t - t_0) \frac{Rr}{R - r}. \tag{8}$$

Supposons maintenant que k est une fonction linéaire par rapport à la température

$$k = k_0 [1 + \alpha (t - t_0)]. \tag{9}$$

Mettant cette expression de k dans (7) et intégrant, on obtient

$$Q = 4\pi k_0 \left(1 + \alpha \frac{t - t_0}{2}\right) (t - t_0) \frac{Rr}{R - r}, \tag{10}$$

qui est la formule (8) où l'on prend k à la température

moyenne entre t et t_0. Nous verrons plus loin l'application de cette remarque.

CHAPITRE II.

Conductibilité calorifique du plomb.

Montage et préparation de la sphère. — La sphère creuse en plomb, composée de deux hémisphères à faces bien concentriques et lisses, a été préparée de la manière suivante : on coule le plomb dans deux moules de mêmes dimensions formés chacun de deux calottes sphériques a et b en bronze de 4^{mm} d'épaisseur maintenues concentriquement par des tiges t de même métal de 4^{mm} de diamètre. Les moules sont percés de plusieurs trous suivant leurs rayons. Chaque paire de trous est fermée avec un clou c mastiqué extérieurement avec du ciment.

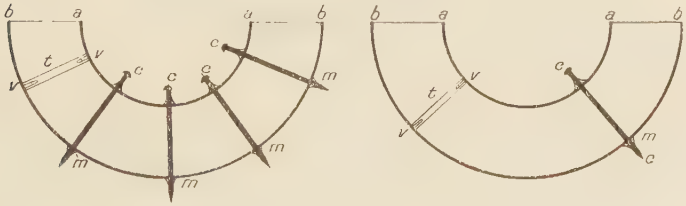

Fig. 1.

Le plomb est coulé entre a et b. Si on le laisse se refroidir vite, la surface extérieure de la sphère en plomb est couverte de rides. Pour les éviter on chauffe fortement la calotte extérieure avec un chalumeau après le coulage du plomb, et on laisse refroidir lentement. On polit les bords a, b avec un ciselet. Puis on retire les clous c, on dévisse les vis v et l'on sépare les calottes sphériques a et b des hémisphères en plomb, en laissant les tiges t dans la masse. On applique l'un sur l'autre les hémisphères ainsi obtenus, on les soude au mastic s. L'hémisphère supérieur présente cinq trous qui occupent les places des

clous retirés *c* (voir *fig.* 2). Par le trou du milieu passe une tige en bronze A′ au bout de laquelle, à l'intérieur de la sphère, est soudée une petite turbine A. Les deux trous symétriquement disposés, par rapport au précé-

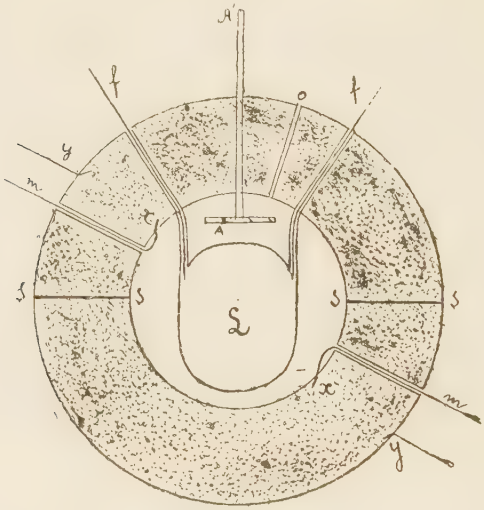

Fig. 2.

dent, laissent passer à l'intérieur de la sphère deux fils métalliques isolés *f* auxquels est attaché comme système de chauffage un rhéostat composé de trois lampes noircies. Tout est ensuite bien mastiqué de manière à assurer l'isolement des fils *f* et à éviter l'électrolyse possible qui serait très gênante. Le petit trou o, qui ne se trouve pas dans le plan de la figure, sert à introduire l'eau.

Pour mesurer la différence de température entre les deux faces de la sphère en plomb, on se sert d'un couple thermo-électrique formé par la masse même du plomb avec les fils de maillechort *m* fixés sur les faces opposées de la sphère. A cet effet on fait passer par le trou *m x* de chaque hémisphère un fil de maillechort *m* prolongé à l'intérieur de la sphère par trois fils de même métal, dont les bouts obturent les trous, tels que *x* creusés en

trois points symétriques de la face interne de chaque hémisphère.

De même, la face externe de l'hémisphère possède un contact semblable avec le fil m'; m et m' communiquent avec un galvanomètre.

Dimensions. —Le rayon extérieur de la sphère en plomb est $R = 7^{cm}$, le rayon intérieur $r = 3^{cm},65$; tous les trous percés dans la sphère ont 4^{mm} de diamètre, sauf le trou o qui a 3^{mm}.

Expérience. — L'appareil est placé sur son support S dans un bain d'eau de 90^l qui le couvre complètement. Au-dessus est fixé un moteur qui sert à faire tourner l'agitateur A. La température T_0 du bain est maintenue

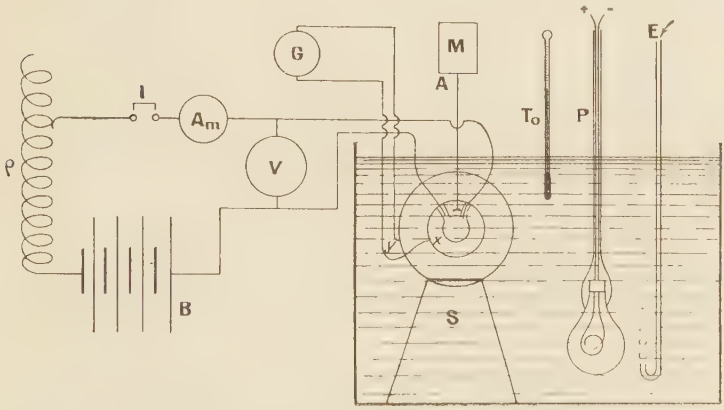

Fig. 3.

S, appareil avec son support; M, moteur; T_0, thermometre; P, lampe noircie; G, galvanomètre; A_m, ampèremètre; V, voltmètre; I, interrupteur; ρ rhéostat; B, batterie d'accumulateurs.

sensiblement constante, soit au moyen de glace quand T_0 est inférieur à la température ambiante, soit par chauffage continuel du bain par une lampe noircie P de 100 bougies quand T_0 est supérieur à la température ambiante. L'eau du bain est constamment agitée par un courant d'air arrivant par le tube E.

On mesure la différence de potentiel entre les deux faces de la sphère, soit N_0 cm la déviation obtenue au galvanomètre. Ensuite on fait passer le courant i qui développe la quantité w d'énergie par seconde. A l'état stationnaire il s'établit une différence de température $(T-T_0)$ entre les deux faces de la sphère; il en résulte une différence de potentiel entre x et y, potentiel mesuré par la déviation N du galvanomètre. Nous avons

$$T - T_0 = C(N - N_0). \tag{11}$$

Pour connaître le coefficient C on forme un couple thermo-électrique avec un fil de maillechort, le même que celui de l'appareil, et un fil de plomb pur. L'étalonnage de ce couple donne

$$C = 0,108;$$

C est sensiblement indépendant de la température dans les limites étudiées.

$w = ei$ est mesuré avec un voltmètre et un ampèremètre de précision. Les mesures donnent :

	T_0.	N_0.	N.	$T-T_0$.	e.	i.	w.
	10,50	1,22	12,12	1,18	32,80	1,287	42,21
	10,50	0,95	11,90	1,18	32,80	1,287	42,21
Moyennes...	10,50			1,18			42,21
	22,50	0,25	11,50	1,215	31,90	1,29	41,15
	22,30	0,35	11,60	1,215	32,00	1,29	41,28
	22,00	4,0	15,20	1,21	32,90	1,29	42,44
	22,00	4,3	15,50	1,21	32,90	1,29	42,44
Moyennes...	22,20			1,21			41,83
	35,40	5,1	17,25	1,31	32,70	1,29	42,18
	37,00	5,95	18,00	1,36	33,00	1,296	42,77
	37,00	9,15	20,65	1,24	32,90	1,29	42,44
	37,00	7,05	18,95	1,29	32,90	1,29	42,44
	37,00	6,85	18,65	1,27	32,80	1,287	42,21
Moyennes...	36,90			1,28			42,41

Ces données permettent de calculer k d'après la for-

mule (8), mais il convient de tenir compte des conductances accessoires.

Corrections. — La chaleur développée à l'intérieur de la sphère se propage, non seulement par la masse du plomb, mais aussi par les substances qui bouchent les différents trous de l'appareil. De ces substances les unes possèdent une conductivité plus grande, les autres plus petite que le plomb. Comme nous allons le voir, il se produit une compensation des effets sur la conductance totale de la sphère.

On a laissé dans la masse de plomb six baguettes en bronze (t de la figure 1). Chaque baguette possède deux trous pour les vis v qui sont retirées. Ces trous sont mastiqués avec de la paraffine. Les cinq autres trous sont obturés par les isolants des fils f, m et m' (*fig.* 2) de très faibles conductivités (k pour les paraffines est environ 200 fois plus petit que pour le plomb).

Du fait que la sphère en plomb possède plusieurs trous obturés avec des baguettes de conductivité supérieure à celle du plomb, il résulte une augmentation de conductance du système total. Pour que $T - T_0$ dans l'expérience soit le même que si la sphère était homogène, il faudrait ajouter à Q une quantité de chaleur q_1 supplémentaire.

Déterminons q_1. Soit s_1 la somme des surfaces des sections droites de toutes les baguettes. La quantité de chaleur qui passait pas ces parties quand elles étaient en plomb est $q'_1 = s_1 kf(T, R, r)$, la quantité de chaleur qui passe par les baguettes de conductivité k_1 est

$$q''_1 = s_1 k_1 f(T, R, r),$$

d'où

$$q_1 = (k_1 - k_2) f(T, R, r).$$

De même quand les trous sont obturés par des substances de conductivité k_2 plus petite que celle du plomb, pour

fournir $T - T_0$ le même, il faut retirer par seconde de l'intérieur de la sphère la quantité de chaleur q_2

$$q_2 = s_2(k - k_2) f(T, R, r).$$

La quantité totale de chaleur qu'il faut ajouter à Q pour maintenir les conditions théoriques devient alors

$$q_1 - q_2 = f(T, R, r)[s_1 k_1 + s_2 k_2 - k(s_1 + s_2)].$$

Les données sont $s_1 = 0{,}65$; $s_2 = 0{,}9$; $k_1 = 0{,}25$; $k_2 = 0{,}0005$; $k = 0{,}09$. Tous calculs faits, on trouve que la correction $q_1 - q_2$ est presque nulle.

Résultats définitifs. — Voici les valeurs de k obtenues en appliquant la formule (8) aux moyennes des mesures :

T_0 absolue.	w.	$T - T_0$.	k.	t_0 (exponentiel).	k (exponentiel).
284,5	42,21	1,18	0,0896	12,5	0,0797
295,2	41,83	1,11	0,0863	25,06	0,0794
309,9	42,42	1,28	0,0826	40,59	0,0799

Discussion des résultats. — De la formule (12) il résulte que l'erreur relative est

$$(12) \qquad \frac{\Delta k}{k} \leq \frac{\Delta w}{w} + \frac{R\,\Delta r}{r(R - r)} + \frac{r\,\Delta R}{R(R - r)} + \frac{\Delta(T - T_0)}{T - T_0}.$$

Nous avons

$$\frac{\Delta w}{w} < 0{,}003; \qquad \Delta r = \Delta R < 0^{cm},003,$$

et d'après (13)

$$\frac{\Delta(T - T_0)}{T - T_0} \leq \frac{\Delta C}{C} + \frac{\Delta N_0}{N - N_0} + \frac{\Delta N}{N - N_0},$$

$$\frac{\Delta C}{C} < \frac{3}{1000}, \qquad \Delta N_0 = \Delta N < 0^{cm},03.$$

Substituant ces valeurs dans (14), on trouve

$$\frac{\Delta k}{k} \leqq 0{,}012.$$

Les erreurs expérimentales n'excèdent pas cette limite théorique.

Le plomb que j'étudiai est un plomb pur de commerce; s'il contient une faible proportion d'un autre métal (à supposer étain), il n'en résulterait qu'une augmentation insignifiante de la valeur de k, comme on peut conclure d'après l'étude de conductivité électrique des alliages plomb-étain.

Difficultés de l'expérience. — J'ai voulu faire l'expérience en remplissant la sphère avec du pétrole, ce qui présente quelques avantages pratiques. L'expérience ne réussit pas, car la surface extérieure de la sphère en plomb, plongée dans l'eau, s'oxyde toujours; il en résulte une charge électrique continuelle de cette surface et par suite une différence de potentiel entre les faces opposées de la sphère. Cette différence de potentiel (N_0) est beaucoup plus grande que celle qui résulte de la différence de température des deux faces ($T-T_0$).

Quand la sphère est remplie d'eau l'action chimique s'exerce aussi sur la surface intérieure de la sphère, et la différence de potentiel des deux surfaces mesurée par la déviation initiale du galvanomètre N_0 se trouve petite par rapport à celle qui est développée par le chauffage intérieur de la sphère. Les mesures de $T-T_0$ sont donc possibles. La différence primitive de potentiel N_0 qui augmente avec la température devient quelquefois tellement grande qu'il est nécessaire de démonter l'appareil et de le laver soigneusement, après quoi les expériences peuvent être reprises et donnent des résultats concordant avec les précédents.

Comparaison avec les résultats obtenus.

Date de l'expérience.	Auteurs.	T (centigrade).	k.	k_e.
1880	Weber	7°	0,072	0.063
1881	Kirchhoff et Hasenmann	15	0,079	0,071
1881	Lorenz	0	0,084	0,071
1881	»	100	0,076	0,089
1890	Berget	15	0,081	0,073
1900	Jaeger et Disselhorst	18	0,083	0,075
1900	»	100	0,082	0,095
1915	Peczalski	11	0,0896(1)	0,0797
1915	»	22	0,0863	0,0796
1915	»	36	0,0826	0,0799

On voit d'après ce Tableau que les valeurs absolues des conductivités sont de même ordre de grandeur que les valeurs antérieurement déterminées. Il n'en est pas de même en ce qui concerne la variation de k avec la température.

Je vérifie, dans le cas du plomb, la loi de $k_e =$ const. ou bien k inversement proportionnel à la température absolue $k = \frac{A}{T}$. Puisque la conductivité électrique K est aussi inversement proportionnelle à la température absolue $K = \frac{B}{T}$, leur rapport $\frac{k}{K}$ est constant. Ce résultat met en défaut la loi de Lorenz et la théorie électronique de la conductibilité calorifique des solides qui paraissait confirmée par les expériences de Jaeger et Disselhorst.

CHAPITRE III.

Conductibilité thermique des paraffines.

Pour déterminer le coefficient de conductibilité des corps diélectriques fusibles à des températures peu élevées,

(1) La troisième décimale n'est pas garantie.

nous avons construit deux appareils (*conductivimètres*) de dimensions différentes.

Mesures exécutées avec le premier conductivimètre. — L'appareil se compose des deux sphères en cuivre de $1^{mm},4$ d'épaisseur. Chacune d'elles est formée de deux hémisphères séparables. Ces sphères sont fixées concentriquement l'une dans l'autre par le moyen suivant. En trois points sur l'un des petits hémisphères (B, *fig.* 4), on a

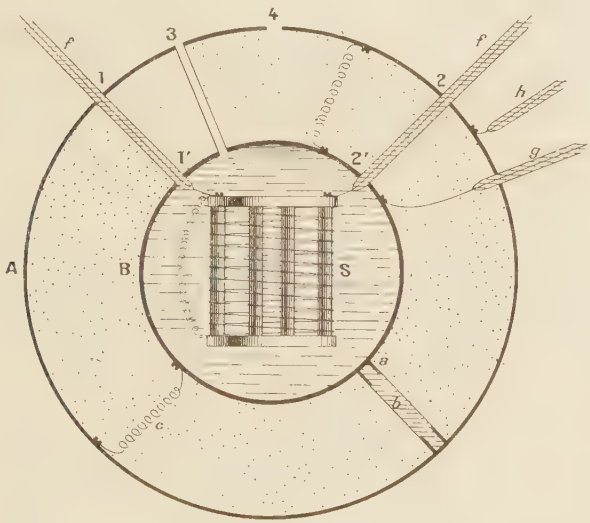

Fig. 4.

soudé des tubulures *a* de quelques millimètres de hauteur, et en regard de chacune d'elles, sur le grand hémisphère A, des tubulures pareilles.

Trois bâtons en fibre *b* de 6^{mm} de diamètre et de longueurs sensiblement égales à la différence $R - r$ entre les rayons de A et B sont fixés dans les tubulures *a*. Ils suffisent pour maintenir la sphère B concentriquement à A. Les deux autres hémisphères petit et grand sont

soudés à l'étain aux hémisphères inférieurs déjà installés. Dans un des grands hémisphères sont percés symétriquement deux trous 1 et 2 (*fig.* 2) de 4^{mm} de diamètre et en regard de ceux-là deux autres 1′ et 2′ dans le petit hémisphère. Par ces trous passent deux fils métalliques isolés auxquels est attaché l'appareil de chauffage à l'intérieur de la petite sphère.

Par le trou 4, percé dans la grande sphère, on coule la paraffine entre les deux sphères A et B.

La communication entre l'intérieur et l'extérieur de l'appareil est assurée par les deux trous 3 et 3′ par lesquels passe un bouchon en bois. Une fois la paraffine coulée, on retire le bouchon, et alors les deux trous 3 et 3′ et la paraffine qui se solidifie autour du bouchon forment un tube qui permet de remplir d'un liquide l'intérieur de la sphère.

Dimensions. — Le diamètre extérieur de la petite sphère en cuivre est $D_1 = 10,44$ et le diamètre extérieur de A — $D_2 = 20^{cm},02$, d'où r et R les rayons intérieur et extérieur de la sphère en paraffine :

$$\frac{1}{2} D_1 = r = 5,22 ;$$

$$\frac{1}{2} D_2 - 0,14 = R = 9,87.$$

L'épaisseur de la sphère A est de $0^{cm},14$ et $R - r = 4^{cm},65$.

L'appareil de chauffage S (*fig.* 4) se compose d'un fil de maillechort, enroulé sur un petit tonneau, construit avec deux bagues en fibre de $5^{cm},5$ de diamètre réunies par six tiges en fibre de 5^{cm} de long. Sur ces tiges on a tracé extérieurement des encoches pour les spires du fil de maillechort enroulé. Les bouts du fil de maillechort sont réunis par de petites vis sur la bague supérieure aux deux fils *f*.

Les mesures des différences de température entre les deux faces de la sphère en paraffine s'effectuent au moyen du couple thermo-électrique cuivre-constantan formé avec les deux sphères en cuivre et le fil de constantan C qui les réunit. Les sphères A et B communiquent avec le galvanomètre par deux fils *g* et *h*.

L'étalonnage préalable du couple a donné

$$C = \frac{\Theta}{N} - 0,522 \frac{\text{degré centigrade}}{\text{centimètre}},$$

où N est la déviation du galvanomètre (en centimètres) et Θ la différence de température $T - T_0$ entre les soudures du couple. C est sensiblement constant entre 0° et 40°.

Expérience. — On remplit le conductivimètre de pétrole par le trou 3 (qu'on ferme ensuite avec un bouchon), on le met dans un seau rempli de glace rapée et mouillée et l'on fait passer le courant par les fils *f* et S. Il a été nécessaire de renouveler souvent la glace (chaque demi-heure environ) qui fondait assez vite autour de l'appareil à cause de la chaleur produite dans celui-ci.

Quand le pétrole dans la petite sphère s'échauffe, la température de celle-ci s'égalise à cause de la grande conductivité du cuivre par rapport à celle du pétrole et de la paraffine qui entourent B. Les sphères en cuivre étaient en bon contact avec la sphère creuse en paraffine; on peut donc considérer que la différence de température mesurée entre A et B est celle des deux faces de la sphère creuse de paraffine.

Pour s'assurer que les différents points de chaque face sont bien à la même température, on a mis l'appareil dans des positions différentes en faisant l'expérience, et l'on a constaté qu'effectivement la différence de température mesurée par le couple C est sensiblement la même quelle que soit la position.

L'énergie du courant employé pour chauffer l'intérieur de l'appareil est mesurée au moyen d'un ampèremètre et d'un voltmètre de précision qui permettent de déterminer cette énergie à quelques millièmes près de sa valeur.

Le montage de l'expérience est le même que dans l'expérience sur la conductibilité du plomb (voir *fig.* 3).

Dans cette expérience nous mesurons e, i et Θ (ou N), données nécessaires pour calculer k d'après (8). Mais il faut faire des corrections qui sont assez importantes.

Corrections. — La quantité de chaleur développée dans la cavité intérieure du conductivimètre se propage à l'extérieur par la substance contenue entre les deux sphères A et B et aussi par trois fils (1, 2 et g) métalliques qui passent par cette substance. La section de chaque fil est petite par rapport à la surface totale de la sphère; il en faut cependant tenir compte à cause de la grande conductibilité du métal par rapport à celle du corps étudié.

Pour calculer la quantité de chaleur qui passe par ces trois fils, supposons que chacun d'eux est un cylindre qui propage la chaleur de l'intérieur à l'extérieur de l'appareil sans la céder à la paraffine environnante. Nous supposons, en outre, que la distribution de température est linéaire le long de ce fil. La portion du fil qui traverse la sphère a 5^{cm} de long (environ). La somme S des surfaces de section de trois fils de rayons r_1, r_2 et r_3 est

$$S = \pi(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2) = \pi \frac{16 + 25 + 25}{10000} = 0,0207.$$

La quantité de chaleur qui passe par ces fils pour la différence de température Θ entre A et B est de

$$q_1 = k_1 \frac{2,07\Theta}{5.100};$$

en prenant pour k_1 la valeur 1 (les fils sont en cuivre)

d'après Angström, on a

$$q_1 = 0,00414\Theta.$$

Cette correction atteint 5 pour 100 de la valeur de Q.

L'autre correction se rapporte à la différence de potentiel e qui n'est pas mesurée juste aux bouts du fil de maillechort de l'appareil de chauffage S. L'énergie mesurée est alors $w = i^2(\rho + \rho')$, où ρ est la résistance de S et ρ' celle des fils f depuis les points où l'on prend le potentiel jusqu'aux attaches à S,

$$\rho = 4 \text{ ohms} \qquad \text{et} \qquad \rho' = 0,03 \text{ ohm (environ)}.$$

Cette correction est $q_2 = 0,0072\, i^2$; la correction totale

$$q = q_1 + q^2 = 0,0072\, i^2 + 0,00414\Theta;$$

elle atteint 0,06 de Q (environ).

La quantité de chaleur Q qui seule passe par la paraffine est donc

$$Q = 0,24\, ei - q.$$

La correction q est déterminé à $\frac{1}{10}$ près de sa valeur; l'erreur sur k qui peut en résulter n'est donc que de 0,6 pour 100. Les résultats des mesures sont donnés par le Tableau de la page 29.

Discussion des résultats. — L'erreur relative $\frac{\Delta k}{k}$ est donnée par

$$(12') \qquad \frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta Q}{Q} + \frac{R\,\Delta r}{r(R-r)} + \frac{r\,\Delta R}{R(R-r)} + \frac{\Delta\Theta}{\Theta} + \varepsilon,$$

en appelant ε l'erreur sur la correction. Les erreurs maxima sont

$$\frac{\Delta Q}{Q} = 0,004; \qquad \Delta r = 0^{cm},02; \qquad \Delta R = 0^{cm},02; \qquad \Delta\Theta = \frac{1^\circ}{20}.$$

Substituant ces valeurs dans (18′), on trouve

$$\frac{\Delta k}{k} \leqq 0,025.$$

Remarquons ici que quelques erreurs, se répétant dans les mesures à toutes les températures, n'interviennent que dans les valeurs absolues des coefficients k. Leurs valeurs relatives à des températures différentes sont connues avec plus d'exactitude, car dans ce cas Δ R, Δr et ε n'interviennent pas, de sorte que

$$\frac{\Delta_1 k}{k} \geqq 0,01.$$

Mesures exécutées avec le deuxième conductivimètre. — Le second appareil se compose de deux sphères creuses en bronze [1] de 4^{mm} d'épaisseur et de dimensions différentes (*fig.* 5). Chacune est découpée en deux hémisphères. Les petits hémisphères sont maintenus concentriquement dans les grands au moyen de trois tiges en fibre (telles que *a*) de 6^{cm} de diamètre et de longueurs sensiblement égales à la différence des rayons des sphères en bronze.

La chaleur est créée dans l'appareil par le passage d'un courant électrique par le rhéostat S formé comme précédemment par un fil de maillechort enroulé sur une petite bobine en fibre. Les deux fils *f* servent à soutenir le rhéostat à l'intérieur de l'appareil dans la position indiquée par la figure. Ils amènent aussi le courant à S.

La paraffine à étudier est coulée entre les deux hémisphères métalliques. Les deux hémisphères pleins ainsi obtenus sont appliqués l'un sur l'autre et se tiennent par les encoches *n* creusées dans les petits hémisphères.

On mastique extérieurement la jonction entre deux

---

[1] Les mêmes qui servaient de moules dans l'expérience sur la conductibilité du plomb.

hémisphères et l'on introduit le pétrole par le trou 3, qu'on ferme ensuite avec un bouchon en bois.

Les mesures des différences de température s'effectuent au moyen de deux couples thermo-électriques C dont les soudures x et y sont fixées sur les sphères avec de minces couches de cire ou bien avec des soudures à l'étain; elles

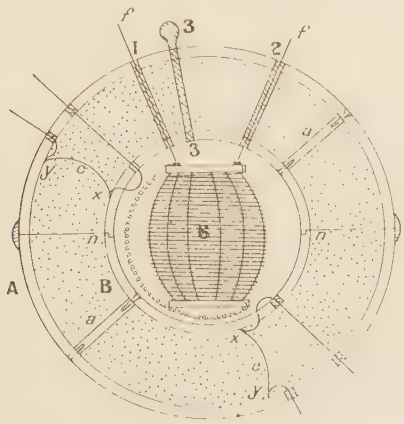

Fig. 5.

sont fixées extérieurement sur les petites et intérieurement sur les grandes sphères. Le dispositif permet de déterminer les différences de températures en deux points différents des faces externe et interne de la sphère en paraffine coulée entre A et B.

Les expériences ont été faites d'abord à la température extérieure de 0°, c'est-à-dire l'appareil était mis dans la glace. Ensuite on fait varier la température extérieure en plongeant le conductivimètre dans un bain d'eau à température sensiblement constante.

Pour cet appareil, en conservant la notation du paragraphe précédent, nous avons

$$R = 7^{cm}, \qquad r = 3,65\ ;$$

$$C = \frac{\Theta}{N} = 0,784\ \frac{\text{centimètre}}{\text{degré centigrade}}.$$

Corrections. — 1° La chaleur qui passe à travers les fils métalliques se calcule comme précédemment par

$$q = \pi(r_1^2 + r_2^2 - r_3^2 + r_4^2)\frac{k_1}{l}\Theta;$$

$$r_1 = r_2 = 0^{cm},06; \qquad r_3 = r_4 = 0^{cm},03; \qquad l = 4^{cm}; \qquad k_1 = 1.$$

On trouve, tous calculs faits,

$$q = 0,0071\,\Theta.$$

2° La conductivité de la fibre étant du même ordre de grandeur que celle de la paraffine [1], nous n'avons pas tenu compte du changement de conductance du système causé par les tiges en fibre a.

3° La résistance électrique des fils en cuivre f est de 0,02 ohm environ; celle du rhéostat S est de 20 ohms environ, donc la chaleur créée à l'extérieur de l'appareil est de l'ordre de $\frac{1}{1000}$ de celle créée à l'intérieur. La correction qui en résulte est négligeable. La correction à apporter sur la quantité Q de la formule (8) se réduit donc à q seulement, qui est égale à 0,13 de Q environ et ne peut être connue qu'à 10 pour 100 près de sa valeur.

L'erreur relative possible (ε) qui en résulte sur k est $\varepsilon < 0,013$. (Les résultats des mesures sont donnés par le Tableau à la fin de ce Chapitre.)

Discussion des résultats. — L'erreur relative probable sur k est donnée par (14). Nous avons

$$\frac{\Delta Q}{Q} < 0,004; \qquad \Delta r = \Delta R < 0^{cm},01; \qquad \Delta\Theta < \frac{1}{20}; \qquad \varepsilon < 0,013;$$

pour $\Theta = 20°$, nous avons

$$\frac{\Delta k}{k} \leqq 0,025.$$

---

[1] k (fibre) = 0,0003 ; k (paraffine) = 0,0005.

Dans le cas où l'on ne considère que les valeurs relatives des coefficients k, nous avons, par les mêmes calculs que précédemment,

$$\frac{\Delta k}{k} \leqq 0,006.$$

Remarque. — Les mesures de température que nous avons effectuées ne donnent que la différence de température des deux faces de la sphère; or il est nécessaire de connaître de combien la température de la face extérieure de la paraffine diffère de la température du bain dans lequel l'appareil est plongé, ce que j'ai déterminé par l'expérience suivante : L'appareil II étant en expérience, plongé dans la glace, j'ai mis une soudure d'un couple thermo-électrique à l'intérieur de l'appareil par le trou 3 et j'ai plongé l'autre soudure dans la glace. La différence de température ainsi mesurée était $\Theta = 16,61$; en même temps la différence de température indiquée par le couple dont les deux soudures sont placées sur les deux faces de la paraffine était $\Theta = 15,85$. D'où

$$\Theta' - \Theta = 0^\circ,76.$$

En supposont que les différences de température Δ entre la face intérieure de la paraffine et le liquide à l'intérieur d'une part et la température de la face extérieure de la sphère en paraffine et du liquide extérieur d'autre part sont les mêmes, on obtient pour chacune de ces différences la valeur

$$\Delta = 0^\circ,38.$$

Cette remarque a son importance dans le cas où l'on désire savoir à quelle température moyenne correspond la valeur mesurée du coefficient k. Si $t - t'$ est la différence de température entre les deux faces de la sphère, t_0 la température du bain, la température moyenne entre les deux faces est

$$T_1 = t_0 + \Delta + \frac{t - t'}{2} \qquad (\Delta = t' - t_0).$$

Cependant la variation du coefficient k avec la température étant faible et inappréciable dans l'intervalle $T_1 + \Delta$, $T_1 - \Delta$, nous pouvons négliger Δ devant T_1, c'est-à-dire que nous prendrons pour la température moyenne la valeur

$$T = t_0 + \frac{t - t'}{2}.$$

L'erreur qui en résulte est systématique, ce qui diminue encore son importance.

Nous avons étudié les conductibilités de deux paraffines de points de fusion 54° et 84° que nous appellerons respectivement *paraffine* 54 et *paraffine* 84.

PARAFFINE 84.

Mesures exécutées avec le premier appareil.

t_0.	N (moy.).	Θ.	e.	i.	0,24 ei.	q.	Q.	T.	$k.10^4$.	Exponentiels. t_0.	$t - t_0$.	$k_e.10^4$.	Moyennes. T.	$k.10^4$.	$k_e 10^4$.
0°	24	12°,5	4,52	1,02	1,107	0,060	1,047	6,25	6,02	0	14,35	5,24	6,4	6,08	5,29
0	24,90	13,0	4,65	1,05	1,172	0,062	1,11	6,5	6,13	0	14,91	5,34			
0	49,80	26,0	6,37	1,45	2,217	0,123	2,094	13,0	5,79	0	29,16	5,16	13,02	5,84	5,20
0	49,95	26,07	6,45	1,46	2,26	0,124	2,136	13,04	5,88	0	29,23	5,25			

Mesures exécutées avec le second appareil.

t_0.	N (moy.).	Θ.	e.	i.	0,24 ei.	q.	Q.	T.	$k.10^4$.	Exponentiels. t_0.	$t - t_0$.	$k_e.10^4$.	Moyennes. T.	$k.10^4$.	$k_e 10^4$.
0	28,10	22,03	19,25	0,300	1,386	0,156	1,230	11,01	5,82	0	24,88	5,16	11,06	5,82	5,16
0	28,35	22,22	19,40	0,300	1,397	0,160	1,237	11,11	5,81	0	25,08	5,15			
0	41,48	32,51	23,25	0,358	1,998	0,231	1,767	16,25	5,67	0	36,06	5,11	16,43	5,64	5,08
0	42,35	33,20	23,30	0,360	2,013	0,236	1,777	16,60	5,60	0	36,79	5,04			
22,92	32,71	25,64	19,50	0,300	1,404	0,182	1,222	35,74	4,97	25,84	26,63	4,79	35,00	4,89	4,70
21,00	33,84	26,52	19,60	0,300	1,411	0,188	1,223	34,26	4,81	23,76	27,67	4,61			
21,10	45,31	35,51	22,45	0,344	1,853	0,252	1,601	38,86	4,70	23,87	36,53	4,57	38,86	4,70	4,57

PARAFFINE 54.

t_0.	N (moy.).	Θ.	e.	i.	0,24 ei.	q.	Q.	T.	$k.10^4$.	Exponentiels. t_0.	$t - t_0$.	$k_e.10^4$.	Moyennes. T.	$k.10^4$.	$k_e 10^4$.
0	17,55	13,76	7,1	0,500	0,852	0,098	0,754	6,88	5,71	0	15,67	4,99	6,93	5,71	4,99
0	18,00	14,11	7,20	0,508	0,878	0,101	0,777	7,06	5,74	0	16,15	5,02			
0	17,50	13,72	7,03	0,500	0,845	0,097	0,748	6,86	5,69	0	15,72	4,97			
0	35,20	27,60	9,98	0,702	1,680	0,196	1,484	13,80	5,61	0	30,87	5,01	15,37	5,58	5,00
0	43,20	33,87	10,98	0,773	2,037	0,241	1,796	16,93	5,55	0	37,49	4,99			

CONCLUSIONS.

Paraffine 84. — Le Tableau précédent montre que les valeurs k obtenues par des mesures faites avec les deux appareils sont très concordantes, et que le coefficient de conductibilité k décroît quand la température s'élève; cela non seulement dans le système absolu, mais aussi dans le système exponentiel de température.

Nous trouvons dans ce dernier système (entre $t = 0^{\circ}$ et $t = 60^{\circ}$)

$$k_e = 5,16.10^{-5}[1 - 0,0039(t - 12,5)];$$

on peut par conséquent faire correspondre k_e dans chacune des expériences à des températures moyennes des deux faces de la sphère creuse d'après le raisonnement précédemment développé (p. 10).

Comme nous l'avons dit au début (p. 9), ce fait n'a été observé pour aucun corps de composition stable; par conséquent, l'expérience actuelle tend à prouver que la paraffine 84 subit une transformation avec l'élévation de température, dans l'intervalle de température entre 0° et 56°. Ce fait est confirmé par les expériences décrites dans le Chapitre qui suit.

Paraffine 54. — La conductibilité de cette paraffine est étudiée avec le second appareil, k est trouvé indépendant de la température dans le système exponentiel ($k_e =$ const.) entre 0° et 35°, ce qui est la propriété des corps purs seuls. Il est probable, par conséquent, que cette paraffine est un corps pur, ou tout au moins un mélange dont un élément est prépondérant.

Les expériences faites à des températures supérieures à 35° C. ne réussissent pas. La paraffine se contracte à ces températures, et il se forme un intervalle de quelques millimètres entre la petite sphère en bronze et la paraffine, ce qui rend les mesures impossibles. Cette expérience trouve que la paraffine 54 conserve une structure stable

jusqu'à 35° et qu'à partir de cette température, elle subit une transformation qui change notablement sa densité.

Les valeurs des coefficients de conductibilité des deux paraffines sont trouvées les mêmes aux erreurs d'expérience près; on trouve en effet :

Paraffine 84..... $k_e = 5,08.10^{-4}$ entre 0° et 33° C.
Paraffine 54..... $k_e = 5,00.10^{-4}$ entre 0° et 31° C.

D'après les lois d'Eucken (p. 7) k de la paraffine 84 doit être supérieur à celui de la paraffine 54, puisque le point de fusion de la première est plus élevé; comme on a trouvé les mêmes valeurs pour ces coefficients, il faut supposer que le nombre d'atomes dans la molécule de paraffine 84 est inférieur au nombre d'atomes de la molécule de paraffine 54, cela d'après la seconde loi d'Eucken (p. 7). Cette conclusion est confirmée par les considérations développées au début du Chapitre qui suit.

Comparaison des résultats trouvés avec les résultats antérieurs.

Date de l'expérience.	Auteurs.	Point de fusion de paraffine.	T centigrade.	$k.10^4$.	$k_e 10^4$.
1878....	Weber	50	0	2,3	»
1878....	»	50	20	5,1	»
1903....	»	50	0-29,4	3,72	»
1903....	»	50	0-34,4	4,73	»
1905....	Lees	»	30	6,1	»
1911....	Eucken	»	—190	8,28	»
1911....	»	»	— 78	8,87	»
1911....	»	»	0	6,88	»
»	Memel	»	20	2,85	»
1916....	Peczalski	54	0-14	5,71	4,99
»	»	54	0-31	5,58	5,00
»	»	84	0-13	6,08	5,29
»	»	84	0-33	5,64	5,08
»	»	84	21-47	4,89	4,70
»	»	84	21-57	4,70	4,57

CHAPITRE IV.

Effet de la température sur la structure des paraffines.

Les paraffines pures sont des carbures saturés (de la série grasse) et représentés par la formule générale $C^n H^{2n+2}$ où n est compris entre 16 et 60. Leurs points de fusion et d'ébullition varient régulièrement avec la composition. Quelques-unes des paraffines possèdent une structure cristalline.

L'étude des propriétés physiques de ces corps est encore peu avancée.

Voici le Tableau des paraffines connues avec quelques-unes de leurs propriétés :

Formule chimique.	Point de fusion.	Densité.	Cristallisation.
$C^{16}H^{34}$.....	19,2	0,775 à 18°	cristallise en paillettes
$C^{17}H^{36}$.....	22,5	0,777 (liquide)	cristallise en paillettes hexagonales grandes
$C^{18}H^{38}$.....	28	0,777 (liquide)	»
$C^{19}H^{40}$.....	32	0,777 (liquide)	»
$C^{20}H^{42}$.....	36,7	0,778 (liquide)	»
$C^{21}H^{44}$.....	40,4	0,848 (à 15°)	»
$C^{22}H^{46}$.....	44,4	0,778 (liquide)	»
$C^{23}H^{48}$.....	47,7	0,785 (liquide)	cristallise en paillettes
$C^{24}H^{50}$.....	51,1	0,786 (liquide)	»
$C^{27}H^{56}$.....	59,5	0,780 (liquide)	»
$C^{31}H^{64}$.....	68,1	0,781 (liquide)	»
$C^{32}H^{66}$.....	70,5	»	cristallise
$C^{35}H^{72}$.....	74,7	0,782 (liquide)	»
$C^{60}H^{122}$....	101-102	»	»

D'après ce Tableau on voit que la formule chimique de la paraffine de point de fusion de 54° est $C^{25}H^{52}$ ou $C^{26}H^{54}$ et celle de la paraffine 84 n de la formule $C^n H^{2n+2}$ est comprise entre 35 et 60. Le nombre d'atomes dans la molécule de cette dernière paraffine est donc

supérieur à celui de la molécule de paraffine 54, ce que nous avons prévu par l'étude de la conductibilité calorifique de ces paraffines.

Étude des densités des parraffines. — Les densités des différentes paraffines varient dans les limites de 0,848 à 0,875. Les paraffines qu'on trouve dans le commerce peuvent être des mélanges de plusieurs sortes de paraffines; leurs densités doivent être comprises dans les limites mentionnées.

Cependant les densités de quelques paraffines sont trouvées supérieures à 0,900, c'est-à-dire en dehors des limites indiquées. Ce fait peut être expliqué par l'hypothèse que la loi des mélanges ne s'applique pas aux densités des mélanges des paraffines, comme ceci a lieu dans le cas de quelques alliages métalliques [1]. Nous donnons dans la suite une autre explication de ce fait.

Nous avons observé que la densité de la paraffine 54 change notablement quand la paraffine est maintenue pendant un certain temps à une température inférieure à son point de fusion.

Observations qualitatives. — Les tubes à essai contenant la paraffine sont mis dans un bain d'eau à température constante; après un chauffage prolongé on observe une contraction de la paraffine dans chaque tube.

Échantillon 1. — Cet échantillon a été préparé avec des couches de paraffine 54 de 2^{mm} à 3^{mm} d'épaisseur obtenues par la fusion au moyen de fer chaud des petits morceaux de paraffine dans le tube, ceci pour avoir la certitude de ne pas laisser des bulles d'air dans la masse.

---

[1] Par exemple l'alliage de cuivre ($d_1 = 8,93$) et de zinc ($d_2 = 7,14$) dont le titre en cuivre est $a = 0,67$ donne : densité calculée, 8,25; densité observée, 8,40 (*Recueil des Constantes physiques*, p. 347).

L'échauffement pendant 60 heures à 40° produit des excavations dans le bas du tube et sur les côtés. Les jonctions des couches sont devenues visibles après l'échauffement.

Fig. 6.

Échantillon 2. — La paraffine 54 fondue dans le tube est lentement refroidie, elle se solidifie autour des parois du tube en laissant un trou assez profond au milieu de

sa masse; on le remplit avec de la paraffine chaude. Le chauffage de cet échantillon à 40° pendant 60 heures produit la contraction de la paraffine en bas du tube et un peu sur le pourtour.

Échantillon 3. — Le tube est rempli avec la paraffine 54. L'échauffement de 50 heures à 45° a produit de petites excavations sur les parois latérales et une plus grande au bas du tube.

Échantillon 4. — Le tube contient de la paraffine 84 fondue au bain-marie et refroidie lentement. La masse était bien compacte. On chauffe l'échantillon à 40° pendant 24 heures. La paraffine se contracte en glissant le long des parois du tube et produisant une cavité au bas de celui-ci, malgré que la température de chauffage soit assez éloignée du point de fusion.

Observations quantitatives. — Le changement de densité de la paraffine résultant de la transformation est mesuré de la manière suivante. Une lame d'aluminium est plongée plusieurs fois dans la paraffine fondue. Les couches solidifiées ne contiennent pas de bulles d'air. Trois échantillons semblables étaient préparés avec la paraffine 54. La densité de paraffine ainsi solidifiée mesurée par la méthode du flacon était de

$$d_0 = 0,875.$$

C'est la valeur de densité donnée par les expériences antérieures.

Pour mesurer le changement qu'éprouve la densité après un échauffement, on a accroché les échantillons au bouchon qui ferme un tube de verre. Le tube est plongé dans un bain d'eau à température de 40° à des durées différentes. On trouve :

Durée d'échauffement.	Densités. Paraffine 54.	Paraffine 84.
h		
0	0,875	0,925
16	0,889	0,925
24	0,900	0,925

L'expérience montre que la densité de la paraffine 54 augmente avec la durée d'échauffement; elle paraît tendre vers 0,910. La transformation de cette paraffine se manifeste aussi par le changement de transparence; la paraffine est devenue translucide après l'échauffement, alors que le même échantillon était presque opaque avant le chauffage.

La paraffine 84 est opaque à l'état solide ordinaire, elle devient légèrement translucide après l'échauffement. Sa densité n'ayant pas changé pendant la dernière expérience, il faut supposer que la paraffine obtenue par cette préparation se trouve déjà dans l'état transformé.

Effet du chauffage de la paraffine sur la conductibilité électrique. — Sur une lame de zinc (z), couverte de paraffine par le même procédé que dans l'expérience sur les densités, est appliquée une autre lame de zinc (z) de mêmes dimensions, chauffée légèrement. Elle s'accole à la paraffine qui est autour de la lame précédente. Les deux lames auxquelles sont attachés deux fils (f) sont

Fig. 7.

ainsi séparées par une couche de paraffine dont on se propose à étudier la conductibilité électrique. Le système est fixé dans un tube à essais par ces fils f passant par le bouchon paraffiné (b).

On a préparé deux échantillons de dimensions différentes :

	Échantillon I.	Échantillon II.
Longueur des z.....	8,32	5,45
Largeur des z...	0,74	0,93
Distance entre z.....	0,16	0,16

On mesure la résistance de chaque système par la méthode de Foussereau [1]. Ensuite on place le tube dans un bain à 45° pendant un certain temps, après quoi on recommence les mesures.

Résultats des mesures.

	τ. Durée d'échauffement.	T.	ρ. Résistivité.
	h	°	
Échantillon I.	0.....	22	$1,5.10^{14}$
	6.....	22	2,2
	20.....	22	2,3
Échantillon II.	0.....	22	1,3
	6.....	22	1,8
	20.....	22	1,9
Moyennes.	0.....	22	1,4
	20.....	22	$2,1.10^{14}$

La conductivité électrique de la paraffine 54 diminue donc d'un tiers par suite de la transformation.

ANALYSE MICROSCOPIQUE.

I. La paraffine 54 est fondue dans l'eau à 60° dans un tube à essais. Pendant le refroidissement on secoue vivement le tube, on forme ainsi des petites gouttelettes de paraffine qui se solidifient au-dessous de 54°. Ces corps examinés au microscope ordinaire ressemblent aux cris-

---

(1) *Journ. de Phys.*, 2e série, t. II, 1883, p. 254.

taux hexagonaux de quelques centièmes de millimètre d'épaisseur. Ceci n'est qu'apparence, car l'examen au microscope polarisant montre que ces corps ne polarisent point la lumière.

Le procédé employé pour solidifier la paraffine nous donne de la paraffine amorphe qui se conserve indéfiniment.

II. Le cas est tout différent avec la paraffine coulée à la manière ordinaire. Pour examiner cette paraffine au microscope on fond un morceau de paraffine sur une lame porte-objet microscopique en la recouvrant avec un couvre-objet qui est fortement pressé contre la lame pendant la solidification. De cette manière on forme une couche de paraffine solide de $0^{mm},01$ à $0^{mm},02$ d'épaisseur. La lumière est à peine diffusée à travers cette couche.

En mettant cette préparation entre un polariseur et un analyseur, on distingue sur un fond obscur des cristaux en forme de larges aiguilles. Le nombre des cristaux ainsi que l'étendue des parties non cristallisées dépendent beaucoup du mode de préparation des échantillons.

L'échauffement à 40° pendant 3 heures produit un accroissement des cristaux aux dépens des parties obscures (ce fait est observable à partir de 20 minutes d'échauffement).

L'analyse microscopique prouve que la paraffine à l'état habituel est en partie amorphe et en partie cristallisée. L'échauffement prolongé à une température inférieure à son point de fusion produit : 1° la cristallisation des parties surfondues; 2° l'agrandissement des cristaux de paraffine, et 3° peut-être le changement de leurs orientations.

Le premier fait montré par l'analyse microscopique s'accorde avec le changement de densité éprouvé pendant l'échauffement et la diminution de la conductibilité élec-

trique. Cet effet existant seul aurait produit une diminution de transparence de la paraffine. L'augmentation des cristaux produit l'effet contraire. L'hypothèse que l'orientation des cristaux agrandis devient plus homogène est nécessaire pour expliquer le grand changement de transparence survenu après l'échauffement.

Par l'hypothèse de l'orientation des cristaux de paraffine on peut expliquer les différences de transparence des mêmes qualités de paraffines solidifiées dans des conditions différentes. Par exemple, une couche de paraffine de $0^{mm},2$ solidifiée entre deux lames de verre est peu translucide, tandis qu'un morceau de paraffine de quelques millimètres d'épaisseur solidifié dans un tube autour des parois est souvent assez transparent. Il se peut que dans le premier cas les cristaux de paraffine soient orientés irrégulièrement et que dans le second ils possèdent une orientation vers le centre du tube, comme ceci a lieu avec le bismuth.

CONCLUSION GÉNÉRALE.

Les phénomènes de conductibilité calorifique des solides, bien qu'étudiés par beaucoup de physiciens et par des méthodes très variées, sont loin d'être parfaitement connus. Quelques lois ont été annoncées, comme celles de Wiedemann et Franz et Lorenz, dont l'exactitude paraissait être démontrée; cependant les résultats, différents suivant la méthode de mesure, laissent des doutes sur l'exactitude de ces lois.

J'ai repris les expériences sur la conductibilité calorifique de solides en me proposant d'étudier la variation des conductivités avec la température. Mes expériences, faites dans un intervalle de température restreint déterminent k avec une précision assez élevée. C'est le seul moyen d'étudier la conductivité des corps qui changent de structure avec la température.

Je mesure la conductivité du plomb par la méthode de la sphère; cette méthode, analogue à celle de Dulong et Petit, m'a été suggérée par M. Leduc. Je trouve la conductivité du plomb inversement proportionnelle à la température absolue, c'est-à-dire constante dans le système exponentiel de température. J'ai développé ce système dans des travaux antérieurs à cette Thèse [1].

Suivant la même idée j'ai construit un appareil (*conductivimètre thermique*) qui permet d'étudier la conductivité calorifique des corps diélectriques fusibles à des températures peu élevées. Avec l'aide de ce conductivimètre j'étudie la conductivité de deux paraffines de point de fusion de 54° et de 84°. Je trouve la conductivité de la première indépendante de la température dans le système exponentiel. J'en conclus que cette paraffine est probablement un corps pur. Quant à la seconde paraffine, sa conductivité décroît avec la température dans le système exponentiel; cette propriété n'ayant été observée antérieurement pour aucun corps, il s'ensuit que la paraffine doit changer de structure dans les limites de température étudiées. Cette conclusion m'a permis de découvrir le changement de structure de la paraffine dû à un chauffage prolongé, changement accompagné d'une forte augmentation de densité et de résistance électrique (paraffine fusible à 54°). J'ai observé une translucidité plus grande des paraffines après leurs transformations. Tous ces changements sont dus à la cristallisation des parties amorphes de la paraffine portées à des températures de 40°-45°.

Il résulte de ces expériences que l'étude de la conductibilité calorifique peut fournir des renseignements intéressants sur l'homogénéité et la structure des corps étudiés.

---

[1] *C. R. Acad. Sc.*, t. CLVIII, p. 1164; t. CLIX, p. 365; *Journ. de Phys.*, t. IV, p. 864.

Cette Thèse a été exécutée au Laboratoire d'Enseignement Physique à la Sorbonne. J'adresse à mes maîtres M. Bouty, membre de l'Institut, professeur à la Sorbonne, et M. Leduc, professeur adjoint, l'expression de ma plus vive reconnaissance pour leurs précieux conseils et les encouragements qu'ils m'ont prodigués au cours de ces recherches, ainsi que dans toutes mes recherches antérieures. Je prierai aussi MM. Le Chatelier et Wallerant, membres de l'Institut, de croire à ma profonde reconnaissance pour leurs conseils bienveillants.

J'adresse enfin mes sincères remerciements à M. Décombe, sous-directeur du Laboratoire d'Enseignement Physique et à tous ceux qui m'ont aidé durant mes recherches.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 mai 1916.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 mai 1916.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Etude du rayonnement intégral.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 mai 1916.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Paul APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 mai 1916.

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,

L. LIARD.

DU MÊME AUTEUR.

1913. *Relation entre la loi de compressibilité des gaz et les coefficients de dilatation* (*Comptes rendus*, t. 156, p. 1884).

Nouvelles formes de l'équation caractéristique des gaz (*Ibid.*, t. 157, p. 113).

Relation entre les coefficients de dilatations et les coefficients thermodynamiques (*Ibid.*, p. 584).

Compressibilité et différences de chaleurs spécifiques des liquides (*Ibid.*, p. 770).

1914. *Les coefficients de dilatation et les phénomènes thermiques* (*Annales de Physique*, t. I, p. 457).

L'échelle différentielle de température (*Comptes rendus*, t. 158, p. 1164).

États correspondants par rapport à la température (*Ibid.*, t. 159, p. 365).

Échelle exponentielle de température (*Journal de Physique*, t. IV, p. 864).

1915. *Recherches sur la conductibilité calorifique* (*Comptes rendus*, t. 160, p. 766).

1916. *Variation de chaleurs spécifiques des gaz avec la pression* (*Annales de Physique*, t. V, p. 113).

Méthode de détermination de la perte par conductibilité de l'énergie des lampes à incandescence (*Revue électrique*, t. XXV, p. 51).

Équivalence mécanique de la lumière d'une lampe à incandescence (*Comptes rendus*, t. 162 p. 168).

Loi de rayonnement intégral et le rendement lumineux des métaux à hautes températures (*Ibid.*, p. 294)

Détermination de la loi de rayonnement intégral d'un solide d'après le rendement lumineux (*Ibid.*, p. 684).

Communication à la Société de Physique (réunion du 7 août) sur *le rendement lumineux et la loi de rayonnement intégral des métaux à haute température.*

Effet de température sur la structure des paraffines (*Comptes rendus*, t. 162, p. 784).

56974 Paris. — Imp. GAUTHIER-VILLARS et Cie, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^
56974 Quai des Grands-Augustins, 55.